

反応分離方式による脱水素反応の新プロセス開発

Development of new dehydrogenation processes with integrated hydrogen separation

代表研究者	早稲田大学理工学部教授 Prof., School of Sci. & Enging., Waseda Univ. Eiichi KIKUCHI	菊地 英一
協同研究者	東京工業大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Enging., Tokyo Inst. of Tech. Kiyoshi OTSUKA	大塚 潔
	東京農工大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Tech., Tokyo Univ. of Agriculture and Tech. Takao KOKUGAN	国眼 孝雄
	工学院大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Enging., Kogakuin Univ. Akira IGARASHI	五十嵐 哲
	早稲田大学理工学部 Assoc. Prof., School of Sci. & Enging., Waseda Univ. Takeshi MATSUDA	松田 剛

Studies have been conducted on the preparation and characterization of a composite membrane consisting of a thin palladium film supported on the outer surface of a porous ceramic. The composite membrane was highly permeable to hydrogen, having an extremely high selectivity for hydrogen. The high flux was related to the thinness of the palladium film. Utilization of a thermally durable ceramic made it possible to prepare a miscible palladium-silver alloy film by coating and diffusion treatment. The hydrogen permeability increased with silver content and reached a maximum at 23 wt%. The enhanced hydrogen permeability was related to the high hydrogen solubility. The Pd-Ag alloy membrane containing 23 wt% of Ag exhibited 100% selectivity for hydrogen separation even at comparatively low temperature around 473K.

The conversion of propane to aromatics on a Ga-loaded H-ZSM-5 catalyst was studied using a hydrogen permeable membrane reactor. The yield of aromatics in this membrane reactor was higher than yields reported in conventional packed bed reactor. The high yield of aromatics was credited to the suppression of the formation of by-products, methane, ethane, probably due to the removal of hydrogen from the reaction system. It was found from a comparative study on the conversion of propene that dehydrogenation of propane to propene was effectively promoted using the membrane reactor.

Pt/Al₂O₃ catalyst was most active for dehydrogenation of isobutane to isobutene at 400°C among the catalyst tested. The yield of isobutene on Pt/Al₂O₃ catalyst was high compared with thermodynamic equilibrium ones attainable in a conventional reactor. The overall reaction in the membrane reactor used in this study was controlled by reaction rate, that is the catalytic activity, rather than rate of hydrogen permeation through the membrane. The addition of Sn to Pt/Al₂O₃ lowered the dehydrogenation activity in the conventional reactor. In the membrane reactor, however, the isobutene yield increased with increasing content of Sn to reach a maximum at 0.2 wt%. The addition of Sn to Pt/Al₂O₃ was effective to suppress deactivation in the membrane reactor. (Kikuchi, Matsuda)

Electroorganic synthesis of methyl formate and methylal from methanol in the gas phase was carried out by using the Pt/Nafion/Pt system. The Pt/Nafion/Pt system was applied to the fuel cell system (CH_3OH , Pt/Nafion/Pt, O_2). When the circuit was shorted at room temperature, the current flowed and methyl formate and methylal were produced selectively. Then, ethylene was used as a reactant instead of methanol. Acetaldehyde was selectively (>95%) produced under short-circuit conditions by using C_2H_4 , Pd/ H_3PO_4 /Pt, O_2 system. Pd was the unique cathode for acetaldehyde production.

The fuel cell system (Reactant, Pd/ H_3PO_4 /Pt, O_2) was applied to the partial oxidation of propylene. Under short-circuit conditions, acrolein, acrylic acid (π -allyl type) and acetone (Wacker type) were produced. The product selectivities of π -allyl type and Wacker type could be controlled by applying voltage between the electrodes. This reaction system was also applied to the synthesis of ethyl acetate from ethylene and acetic acid.

The hydroxylation of benzene was carried out by using a H_2 - O_2 fuel cell at room temperature. Dioxxygen was reductively activated with hydrogen (e^- and H^+), producing the active oxygen species. The active oxygen oxidized benzene producing phenol selectively. The active cathodes were the graphites added with Pd-black and SmCl_3 . Cyclohexane could be oxidized producing cyclohexanol and cyclohexanone by using the same reaction system.

As described above, we have demonstrated that many organic synthesis could be carried out by applying fuel cell systems. (Otsuka)

We studied a membrane reactor in order to use for closed system such as a chemical heat pump. In the system, reactant gas was fed without inert gas, and gas was sucked in permeate side. In this system, the cut, that is, the ratio of permeate rate to feed rate affected on the level of conversion.

Dehydrogenation of C_6H_{12} was carried out using a membrane reactor at 200°C under atmospheric pressure. Double cylinders reactor of 180 mm height was used. Inside tube was a permeable membrane with the outer diameter of 10 mm and outside tube was a Pylex glass of 28 mm in inner diameter. 0.5 wt% Pt/ Al_2O_3 was packed in the reactor. Gas was sucked in the permeate side to the maximum pressure of 15 kPa. The membranes used were Vycor glass and the porous ceramics, of which the surface was coated with $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ by a sol-gel method. Permeability of membrane was varied by changing coating times. The permeability of membrane with coating of 12 times was nearly equal to the one of Vycor glass.

Vycor glass membrane had large separation factor and small cut. 10 times coated membrane had small separation factor and large cut. The conversion level was larger for 10 times coating membrane than for Vycor glass membrane. The cut is an important factor for closed system membrane reactor. It is expected that the membranes with not only larger separation factor but also larger permeability are developed. (Kokugan)

In order to obtain active catalysts for low-temperature dehydrogenation of isobutane, experimental studies were carried out using a palladium-alloy membrane reactor. It was shown that a Pt/ZnO catalyst had higher activity than any other examined catalysts. The performance of 0.5 wt% Pt/ZnO catalyst was more than 45% conversion of isobutane and ~99% selectivity for isobutene at 450°C . The Pt/ZnO catalyst was also very effective for dehydrogenation of propane and *n*-butane. Further, the influence of catalyst preparation and reaction conditions on the catalyst performance were investigated. (Igarashi)

研究目的

多くの化学プロセスにおいては反応工程の主役である触媒が要素技術となっている。しかし、プロセス全体のシステムでは、原料の精製、生成物の分離・精製、あるいは副生成物の処理など分離機能を有する工程も極めて重要な役割を果たして

いる。通常はそれぞれ別々の工程がこれらの機能を担っているが、複数の機能を一つの工程の中に組み合わせることは工程を省略できるばかりでなく、相乗効果による高効率化が可能となる。本研究はこのような効果が最も期待される脱水素反応への反応分離方式の適用を検討し、新しいプロセ

スの開発を目的とする。

脱水素反応は吸熱反応であるため熱力学的には高温が有利となる。しかし、生成物の一つである水素を反応系から選択的に除去すると、低温においても十分に高い反応効率を得ることができる。そのため高温では分解しやすい有機化合物の脱水素が可能となり、高温の反応では得られない有用な化合物が、しかも副反応を伴わず高い選択性で合成できる。

本研究においては、分離方式として膜分離を中心に検討する。分離膜にはセラミックスなどの無機多孔質膜、パラジウム膜や無機多孔体とパラジウム膜からなる複合膜および電解質隔膜を応用する。本反応形式では従来の反応形式に比べはるかに低い温度で反応が可能となるため、低温で反応に最適な触媒の開発も併せて研究する。本反応の成果は、単に有用な有機化合物の合成にとどまらず、低温での吸熱反応を利用したケミカルヒートポンプへの応用、電解質隔膜を利用した燃料電池への応用などエネルギー有効利用の新技术として期待されるものである。

研究経過

水素分離膜としては無機多孔質膜やパラジウム膜があるが、無機多孔質膜は水素選択性が低く、パラジウム膜は水素透過速度が小さいという欠点がある。そこで、多孔質支持体上にパラジウムを薄膜担持した複合膜を考案し、調製した。この複合膜は高い水素透過能を有するが、300℃以下の低温では水素に接すると相転移が起こり脆化する。そこで、パラジウムと銀を合金化し、低温での脱水素に使用可能な高効率水素透過膜の調製を検討した。パラジウム-多孔質複合膜を組み込んだメンブレンリアクターを作製し、エチルベンゼン、プロパン、イソブタン、プロパンの脱水素環化への適用性について検討した。また、低温で高い活性を有する脱水素触媒の探索を行った。(菊地・松田)

燃料電池反応システムを開発し、メタノールの部分酸化によるギ酸メチルとメチラールの合成、およびエチレンの選択的部分酸化によるアセトアルデヒドの合成を行った。また、燃料電池反応シ

ステムをプロピレンの酸化反応に応用し、アクロレイン、アクリル酸およびアセトンの選択性を外部から制御した。またエチレンと酢酸からの酢酸ビニルの合成も行った。さらに、燃料電池反応システムを酸素分子の活性化に利用し、ベンゼンからフェノールへの一段合成を行った。

純ガス系で生成物を取り除くには、希釈系のパージガスの代わり、減圧する必要がある。純ガス系減圧型メンブレンリアクターでは原料供給に対する取出し速度の割合すなわちカット(歩留り)は反応転化率に及ぼす大きな因子となる。したがって膜の必要条件として分離係数の大きく、かつ処理速度すなわち透過速度の大きい膜が必要となる。我々は操作特性と分離特性がそのようなメンブレンリアクターでどのような影響を及ぼすか、市販の膜と製膜した膜をもちいて検討し、純ガス系減圧型メンブレンリアクターの反応分離特性について検討した。(国眼)

反応分離法によるC₃、C₄類の脱水素反応のための低温高活性触媒の開発を行うことを目的としている。具体的には、内管に水素透過能をもつ膜管を配置した二重管型メンブレンリアクターを用いることによって、反応系から生成水素を選択的に除去し、さらに透過水素を酸化除去して、平衡論的制約を回避することを企画した。そして、平衡論的制約がなくなったときには低温での反応が可能となることから、従来の高温型金属酸化物触媒に変わる新規な低温高活性触媒の開発を行うとともに、反応操作因子に検討を加えることによって新しい脱水素プロセスの構築を行った。

(五十嵐)

研究成果

耐熱性・耐久性を有する多孔質アルミナ支持体(耐熱温度1300℃)の表面にパラジウムと銀を無電解めっき法により担持した。これを800℃以上で熱処理したところ、均一なパラジウムと銀の合金薄膜が得られた。そこで、このパラジウムと銀の合金薄膜の水素透過性と分離選択性を調べた。パラジウムと銀を合金化することにより、300℃以下の低温でも100%の水素分離選択性が得られた。銀含有量の増加とともに選択率100%を示

す温度が低下し、銀含有量 23% の場合には 200°C でも 100% の選択率が得られた。また、水素透過速度は銀含有量とともに増加し、銀含有量 23% で最大となった。パラジウムと銀の合金膜では、銀の添加より、水素の拡散速度は小さくなるが、水素の溶解度が大きくなるために水素透過速度が大きくなることが示された。

パラジウム-多孔質体複合膜を組み込んだメンブレンリアクターを作製し、エチルベンゼンおよびプロパンの脱水素反応へ適用した。エチルベンゼンの脱水素では $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、プロパンの脱水素では $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を触媒に用いた。本反応は吸熱反応であるため十分高い転化率を得るためには熱力学的に高い反応温度が必要である。しかし、メンブレンリアクターを用いると生成した水素が反応系外に分離・除去されるため、従来の反応形式に比べて高い転化率が得られ、反応条件の緩和が可能であることが分かった。また、生成した水素が除去されるため、副反応である水素化分解が抑制され、スチレンやプロパンの選択率が向上することを見いだした。

さらに、プロパンの脱水素環化反応への適用性について検討した。特異な固体酸性と形状選択性を有する ZSM-5 と Ga, Zn, Pt を組み合わせた触媒が本反応に高い活性と選択性を示すことが知られている。しかし、併発する分解反応によりメタンやエタンが生成するため芳香族炭化水素の収率には限界がある。この反応にパラジウム-多孔質複合膜を用いたメンブレンリアクターを適用したところ、メタンやエタンの生成が抑制され、またプロパンのプロピレンへの脱水素が促進されるためにこれまででない高い収率で芳香族炭化水素が得られることを明らかにした。

通常、脱水素反応は 500°C 以上の高温で行われるため、低温で活性な脱水素触媒は研究された例が少ない。そこで、イソブタンの脱水素反応を取り上げ低温活性な触媒の探索を行った。種々の貴金属触媒を調製し活性試験を行ったところ、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が低温で高い脱水素活性を示すことが分かった。そこで、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を触媒に用いてメンブレンリアクターで反応を行ったところ、通常の

反応器での熱力学平衡を越える高い収率でイソブテンが生成した。また、メンブレンリアクターでは水素化分解や水素異性化の副反応が抑制されることが示された。しかし、イソブテン収率は系内水素分圧に対応する平衡値には到達しなかった。すなわち、本反応条件下ではパラジウム-多孔質複合膜の水素透過能は十分に高く、イソブテン収率は触媒活性に依存することが分かった。

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は通常の反応器では安定した活性を示したが、メンブレンリアクターを用いた場合にはイソブテン収率は経時的に低下した。これはメンブレンリアクターでは生成した水素が反応系から除去されるために反応性の高いイソブテンの分圧が高くなり、炭素質物質が析出しやすくなるためである。パラジウム-多孔質複合膜の水素透過能も経時的に低下したが、反応系内の水素分圧に変化はみられなかった。このことから、パラジウム-多孔質複合膜は経時的に劣化するが、イソブタンの脱水素で生成した水素を反応系外に除去するのに十分大きな水素透過能を有していると考えられる。このことから、メンブレンリアクターを用いたときのイソブテン収率の経時変化は $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の活性劣化が原因であると考察した。

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の脱水素活性に及ぼす Sn の添加効果について検討した。通常の反応器では $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の脱水素活性は Sn の添加量の増加とともに低下した。しかし、メンブレンリアクターではイソブテン収率は Sn 添加量とともに増加し、添加量 0.2 wt% のときに最大となった。また、 $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べ経時的に安定した脱水素活性を示し、Sn 添加量の増大とともに活性の安定性が向上することが示された。以上のことより、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に Sn を添加すると活性劣化が抑制され、イソブテン収率が向上することが分かった。(菊地・松田)

図 1 に示したような、プロトン伝導膜と膜電極を張り合わせたものを種々作製した。まず、電解質膜としてナフィオンを用い、Au, Pt, Rh, Ru, Pd などの貴金属電極を用いてメタノールガスの電解酸化反応を行った。いずれの場合も 90% 以

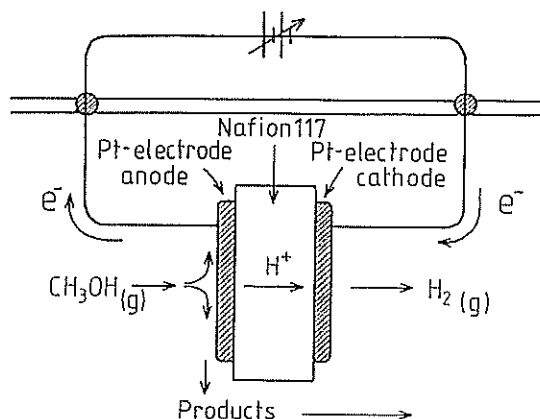


図1. 燃料電池反応システム。

上の選択率で部分酸化反応が進行し、ギ酸メチル、メチラールが生成した。次に、図1のプロトン伝導膜を隔膜として用い、メタノール、Pt/ナフィオン/Pt、酸素から成る燃料電池を構成した。室温で両極間を短絡するだけで電流が流れ、ギ酸メチル、メチラールが生成することが分かった。

さらに、メタノールの代わりにエチレンを反応物とし、アセトアルデヒドの合成を試みた。エチレン、Pd/リン酸/Pt、酸素からなる燃料電池を構成した。回路を短絡しただけでワッカー型反応が進行し、95%の高選択率でアセトアルデヒドが生成することが分かった。この反応は60から120℃の温度で進行するため、ヘテロポリ酸やナフィオンなどのプロトン伝導膜は著しいプロトン伝導性の低下により使用できなかった。

初年度に開発した燃料電池反応システムを用いて、プロピレンの酸化反応を実施した。プロピレン部分酸化反応もエチレンと同様にPd電極が活性であった。生成物は π -アリアル酸化生成物であるアクロレイン、アクリル酸とワッカー型酸化物であるアセトンであった。外部回路に反応が促進する方向に電圧を掛けると、Pd電極の酸化状態が高くなり(Pd²⁺)、ワッカー型反応が優先的に進行しアセトンが生成した。逆に、外部回路に負荷を置くと、Pd電極の酸化状態は低くなり(Pd⁰)、 π -アリアル酸化が優先的に進行しアクロレイン、アクリル酸が選択的に生成した。こように、燃料電池反応システムを用いてプロピレンの部分酸化反応を

行うと外部回路から生成物の選択性を自由に制御することが出来た。

さらに、この反応系を酢酸とエチレンからの酢酸ビニルの合成反応に応用したところ、回路を短絡するだけで酢酸ビニル、アセトアルデヒドが生成した。酢酸ビニルの選択性は外部回路に負荷を置くことにより向上した。

燃料電池反応システムを工業的に重要であり、かつ困難な反応である、ベンゼンの水酸化によるフェノールの合成反応に適用した。メタノール、エチレン、プロピレンの反応と同様に、アノード上でのベンゼンの酸化を試みたがフェノールは生成しなかった。そこで、燃料電池反応システムを用いて直接ベンゼンを酸化するのではなく、酸素分子を還元的に活性化し、活性酸素を発生させてベンゼンを水酸化することを試みた。ベンゼン、酸素をカソード室に、水素をアノード室に入れ回路を短絡すると電流が流れ、フェノールが室温で生成した。カソードとして、FeCl₃、Pd黒、およびSmCl₃をグラファイトに担持した電極が高活性であることが分かった。この反応系については、フェノール生成量は酸素圧に大きく依存し、水素圧には依存せず、酸素分子の還元反応が重要であることが分かった。また、ベンゼンの代わりにシクロヘキサノールを用いたところシクロヘキサノール、シクロヘキサノンが生成した。

以上述べたように、燃料電池反応システムを応用することによりアルコール、オレフィン、芳香族、そしてアルカンを触媒的に部分酸化し、酸素化合物を合成することが出来た。(大塚)

ケミカルヒートポンプによく用いられるC₆H₁₂=C₆H₆+3H₂の水素生成反応を行った。反応装置は装置本体の長さが180mm、内管の外径が10mmの膜で外管の内径が26mmのパイレックスガラスでできた2重管形メンブレンリアクターである。内管と外管の間に外径・高さ3.3mmの0.5wt%の白金担持アルミナベレットを触媒として充填した。原料供給速度は0.6~9.1mmol/minで供給し、塔内圧力は最大15KPaまで減圧した。反応は200℃、1気圧のもとで反応実験を行った。この条件における平衡転化率は6.4%と

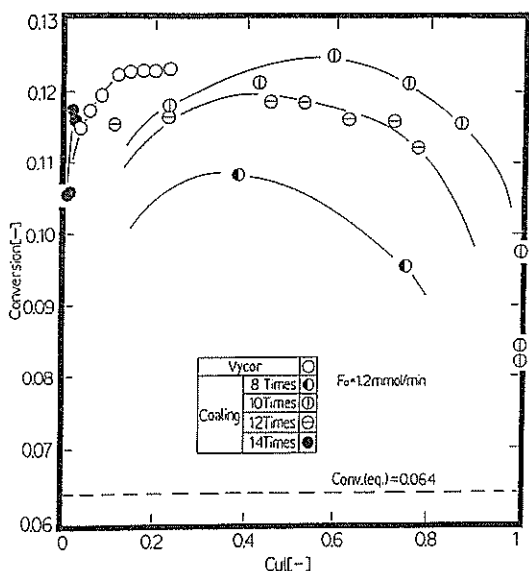


図2. 反応転化率に及ぼすカットの影響.

低い。

実験に用いた膜は平均細孔径が 40Å の多孔質 Vycor ガラスと平均細孔径が 200 nm のセラミック管をシリカでコーティングした膜である。コーティングには $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ で希釈し、 HCl (1 N) と H_3BO_3 を添加した溶液を用いてゾル・ゲル法で製膜した。コーティングの回数を変えることで、膜の分離特性を変えた。1 回のコーティングで約 1 ミクロンの膜厚が形成され、この膜での C_6H_{12} 、 C_6H_6 、 H_2 の透過速度はコーティング回数が 12 回のときにほぼ Vycor ガラス膜のそれに等しくなった。したがって透過係数はコーティング回数が 12 回より少ないときには Vycor ガラスより大きく、多いときには小さい。透過メカニズムが Knudsen 拡散としたときの理論上の水素に対する C_6H_{12} および C_6H_6 ガスの透過係数の比はそれぞれ 0.154 および 0.160 であるが、Vycor ガラスおよびゾルゲル法で製膜した膜のそれはいずれも大きく表面拡散が起こっているものと思われる。

上記の膜を組み込んだメンブレンリアクターで反応実験したときの結果の 1 例を図 2 に示す。図 2 は原料を $F_0=1.2 \text{ mmol/min}$ の速度で供給したときの反応転化率 (η) に及ぼすカット (β =透過

ガス速度/出口総流量) の影響を調べたものである。この原料供給速度に対して、Vycor ガラスの場合、 $\beta=0.2$ 近傍で最大転化率となり、平衡転化率の約 2 倍 ($\eta=0.123$) になる。Vycor ガラス膜の場合にはこの供給速度に対して、 β は最大 0.3 までしか到達できないが、コーティング回数が 10 回以下の透過係数の大きい膜の場合には β は 1 までとることができる。 η は分離係数が Vycor の場合と殆ど同じであるコーティング回数が 10 回の場合に $\beta=0.5$ 近傍で Vycor ガラスより大きくなった。(国眼)

脱水素反応の逆反応である水素化反応に活性を示す Pt, Ir, Pd, Ni, Cu 系の触媒が低級パラフィンの脱水素反応に有効であることが予想される。そこで、これらの金属と種々の担体からなる触媒をおもに含浸法により調製した。標準金属担持量は貴金属では 0.5 wt%, Ni, Cu では 10 wt% である。反応管として二重管型メンブレンリアクター (触媒量 3.8 ml) を用いた。内管は水素分離のためのパラジウム合金管 (厚さ 0.15 mm, Pd-Ag (23%)) であり、外管にはステンレス管を用いた。反応温度は 300-500°C とし、50°C ごとにステップ昇温した。パラジウム合金管の内側にイソブタン 5 ml/min、管外側に空気を 100 ml/min 流した。

まず、プロパンを原料とするパイレックス製非分離型反応管を用いた予備実験を行った。すなわち、各種金属を ZnO, Al_2O_3 , MgO, Nb_2O_5 , SiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などに担持し、探索を行った。その結果、貴金属系触媒では Pt/ZnO が 400°C で平衡転化率に近い転化率 (3.6%) と高いプロピレン選択率 (99.7%) を示した。また、Ni 系触媒では Al_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を担体としたときに活性を示したが、生成物のほとんどはメタンであり、カーボンが生成した。Cu 系触媒では MgO, ZrO_2 を担体としたときに若干の活性があり、MgO をベースとする担体の複合化や Ni の添加を試みたが、顕著な活性の向上はみられなかった。

以上の予備実験の結果をもとに、メンブレンリアクターを用いてイソブタンを原料とする性能試

験を行ったところ、Pt/ZnO 触媒が平衡転化率を大きく越える高い転化率と高い選択率 (450°C において、転化率 46.8% (平衡転化率 18.0)), イソブテン選択率 98.9%) を示した。イソブテン以外の生成物はごく微量の C₃, 1-ブテン, *cis*-2-ブテン, *trans*-2-ブテンであった。なお, ZnO を担体とする Ir, Pd, Ni 触媒はほとんど活性を示さなかった。

次に, Pt/ZnO 触媒の Pt 担持量の触媒性能におよぼす影響を調べた。Pt 担持量は 0.25, 0.5, 1.0, 3.0 wt% である。その結果, 担持量 0.5 wt% で活性は最大値を示し, その後は大きく減少することが明らかとなった。また, これらの触媒の反応後の BET 表面積と 450°C におけるイソブタン転化率との間にはよい相関関係が認められた。ここで, 高担持量での活性と BET 比表面積の低下の原因として, Pt の出発原料である塩化白金酸に含まれる塩素の影響を考慮することができる。すなわち, 含浸操作時に Cl⁻ と ZnO が反応し, その結果生成した ZnCl₂ が揮発せずに残存し, 高担持量触媒上では ZnCl₂ が溶解して白金粒子を覆ったり, ZnO のシンタリングを促進したと考えられる。

さらに, 空間速度 (SV) を 73.5 h⁻¹ (イソブタン供給量 5 ml/mil), 150 h⁻¹ (10.2 ml/min), 300 h⁻¹ (20.4 ml/min) と変化させ, Pt/ZnO 触媒の性能を評価した。その結果, 空間速度を増加させるにしたがって, 転化率は減少し, SV=300 h⁻¹ では 450°C での平衡転化率を越えなかった。これらの事実は, 工業的な操作を考えたときには多管式反応管の採用が試みられるべきであることを示している。

また, Pt/ZnO 触媒の 450°C における経時変化をみると, 反応開始 15 min 後に転化率は 52.4% であったが, その後に徐々に転化率は下がり, 反応開始 5 h で 28% となり, その後はほぼ定常値となった。なお, 非分離型の反応管を用いたときには経時変化はほとんどみられないので, メンブレンリアクターを用いたときの転化率の経時変化は, 膜の劣化が原因であることが予想される。

最後に, 反応原料としてプロパン, *n*-ブタンを

用いて Pt/ZnO 触媒上での性能試験を行った。イソブタンを反応原料としたときと同様に, いずれの原料を用いたときも, 平衡転化率を越える高い転化率と, 99% 以上の高い選択率 (プロパンの場合はプロパン選択率, *n*-ブタンの場合は直鎖状ブテン選択率) が得られた。 (五十嵐)

今後の課題と発展

多孔質支持体にパラジウムを薄膜担持した水素分離膜を組み込んだメンブレンリアクターを脱水素反応に適用すると, 低温でも十分高い転化率を得られ, 反応条件が緩和できることを実証した。また, 副反応が抑制され高い選択率で目的化合物が生成することも明らかにした。しかし, メンブレンリアクターを用いた場合には反応系から水素が分離・除去されるため反応性の高いオレフィンの分圧が高くなり, 炭素質物質が析出しやすくなる。このため, メンブレンリアクターでは分離膜および触媒が劣化してしまう。通常の反応形式で得られた触媒の活性劣化の知見をもとにして, メンブレンリアクターで使用可能な安定した活性を有する触媒の研究が必要である。本研究で用いた分離膜は非常に大きな水素透過能を有するため劣化しても生成した水素を除去するのに十分な水素透過能を示すが, 工業的な利用を考えると膜の劣化は重要な問題で, 劣化しない水素分離膜の開発も重要である。 (菊地・松田)

燃料電池反応システムを応用することにより有用な合成反応を反応分離状態で進行させることが出来ることを実証できた。しかし, 本反応系の反応速度は工業レベルからは不十分であり, 反応活性の向上が望まれる。この目的のためには, 電極の高活性化とプロトン伝導膜の改善が不可欠である。特に, 本研究で用いたプロトン伝導膜は一種の液体膜であり, 物理的強度, 熱安定性とも不十分である。もし, 十分な強度を持ち, かつ室温から 500°C 程度まで安定したプロトン伝導性を示す材料を開発することが出来れば, 工業的にも充分応用可能であり, さらなる発展が期待される。

(大塚)

分離係数や透過速度が異なる膜で η に及ぼす原料供給速度と β の関係がさらに明らかになる

と、closed-system用のメンブレンリアクターの最適設計ができる。この場合、膜の必要条件として分離係数の大きいことの他に、透過係数の大きな膜が必要である。水素を排他的に透過する分離係数の大きい膜で、透過係数が大きいメンブレンリアクター用の膜=複合膜の開発を進める。

(国眼)

本研究によって低温高活性のPt/ZnO触媒が見いだされたことは、現行法と比較して、反応分離法の採用が新しいC₃, C₄パラフィンの脱水素プロセスにきわめて魅力ある可能性をもっていることを呈示したといえる。今後は、低温でより高い活性をもつ触媒の開発はもちろんのこと、より水素透過性にすぐれた分離膜の開発を図る必要がある。また、それらのことと合わせて、本プロセスを具体化するために、反応形式と方法について検討を加えることによって、反応工学的知見の集積を図りたいと考える。

(五十嵐)

発表論文リスト

- 1) 上宮成之, 佐々木秀人, 松田 剛, 菊地英一: 無電解めっき法によるパラジウム薄膜の調製, 日本化学会誌, p. 669 (1990).
- 2) S. Uemiya, T. Matsuda, and E. Kikuchi: Aromatization of Propane Assisted by Palladium Membrane Reactor, *Chem. Lett.*, p. 1335 (1990).
- 3) S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi: Promotion of Methane Steam Reforming by Use of Palladium Membrane, *Sekiyu Gakkaishi*, 33(6), 418 (1990).
- 4) S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, and E. Kikuchi: Steam Reforming of Methane in a Hydrogen-permeating Membrane Reactor, *Appl. Catal.*, 67, 223 (1991).
- 5) S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi: Separation of Hydrogen through Palladium Thin Film Supported on Porous Glass Tube, *J. Membrane Science*, 56, 303 (1991).
- 6) S. Uemiya, T. Matsuda, and E. Kikuchi: Hydrogen Permeable Palladium-Silver Alloy Membrane Supported on Porous, Ceramics, *J. Membrane Sci.*, 56, 315 (1991).
- 7) S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, and E. Kikuchi: The Water Gas Shift Reaction Assisted by Palladium Membrane Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 585 (1991).
- 8) S. Uemiya, T. Matsuda, and E. Kikuchi: Hydrogen Production from Methane Steam Reforming Assisted by Use of Membrane Reactor, *Stud. in Surface Science and Catalysis*, Vol. 61 "Natural Gas Conversion" (Eds. A. Holmen, K. J. Jens, S. Kolboe), Elsevier, Amsterdam, p. 509 (1991).
- 9) S. Uemiya, I. Koike, and E. Kikuchi: Promotion of the Conversion of Propane to Aromatics by Use of Palladium Membrane, *Appl. Catal.*, 76(2), 171 (1991).
- 10) E. Kikuchi and S. Uemiya: Preparation of Supported Thin Pd-Ag Alloy membranes and their Characteristics for hydrogen separation, *Gas Separation & Purification*, 5, 261 (1991).
- 11) K. Otsuka and I. Yamanaka: Electrocatalytic Synthesis of Metyl Formate and Methylal from Methanol on a Platinum-bonded Solid Polymer Electrolyte Membrane, *Appl. Catal.*, 26, 401 (1986).
- 12) I. Yamanaka and K. Otsuka: Partial Oxidation of Methanol Using Fuel Cell System at Room Temperature, *Chem. Lett.*, 753 (1988).
- 13) K. Otsuka, Y. Shimizu, and I. Yamanaka: Selective Synthesis of Acetaldehyde Using Fuel Cell System in The Gas Phase, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1272 (1988).
- 14) K. Otsuka, Y. Shimizu, I. Yamanaka, and T. Komatsu: Wacker Type and π -ALLYL Type Oxidations of Propylene Controlled by Fuel Cell System in The Gas Phase, *Catal. Lett.*, 3, 365 (1989).
- 15) K. Otsuka, I. Yamanaka, and K. Hosokawa: A Fuel Cell for The Partial Oxidation of Cyclohexane and Aromatics at Ambient Temperatures, *Nature*, 345, 697 (1990).
- 16) I. Yamanaka and K. Otsuka: Partial Oxidation of Cyclohexane and Benzene on The FeCl₃-embedded Cathode during The O₂-H₂ Fuel Cell Reactions, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1033 (1991).
- 17) 小泉詔一, 沖 泰行, 国眼孝雄, 加部利明: 石油学会新潟大会・第18回石油化学討論会講演要旨集, p. 121, 4 (1988).
- 18) 国眼孝雄: 「分離機・反応機」, 日本機械学会誌, 92, 747 (1989).
- 19) 小泉詔一, 沖 泰行, 国眼孝雄: 化学工学シンポジウムシリーズ21: 「無機分離膜の現状と新展開」分担, p. 84 (1989) 化学工学協会.
- 20) 沖, 石田, 国眼, 加部: 石油学会京都大会・第19回石油化学討論会講演要旨集, p. 198 (1989).
- 21) 国眼孝雄: 触媒学会シンポジウム「メンブレンリアクターの展開」講演予稿集, 3 (1989).
- 22) 国眼孝雄: ケミカルエンジニアリング, 35, 292 (1990).
- 23) 沖, 石田, 国眼: 化学工学会第55年会研究発表

- 講演要旨集, 559, (1990) 名古屋.
- 24) 国眼, 沖, 石田: 化学工学山口大会講演要旨集, SB06, (1990) 宇部.
- 25) 国眼孝雄: 「分離機・反応機」日本機械学会誌, 93, 723 (1990).
- 26) 国眼, 沖, 石田, 徳永: 石油学会沖縄大会, 第 20 回石油化学討論会講演要旨集, p. 36, (1990) 那覇.
- 27) 川崎, 国眼ら, 編・著: 「高度膜分離技術ハンドブック」414p, サイエンスフォーラム (1987).
- 28) 国眼孝雄, 松本幹治, 編・著: 「メンブレンリアクター応用ハンドブック」A4 334P, サイエンスフォーラム (1990).
- 29) 国眼孝雄: ケミカル・エンジニアリング, 36(3), 203 (1991).
- 30) 国眼孝雄: 「分離機・反応機」日本機械学会誌, 94, 715 (1991).
- 31) 国眼孝雄: 石油学会, 反応分離分科会「反応分離シンポジウム」総論膜分離型反応器の進歩, 工学院大 (1991).
- 32) 国眼孝雄, 加部利明: 概論「なぜ今, 反応分離か」ペトロテック, 15(6), 545 (1992).
- 33) 国眼孝雄: 「分離機・反応機」機械学会誌, 95, (885), 746 (1992).
- 34) 巖, 国眼: 化学工学会第 25 回秋季大会講演要旨集, F303 (1992) 東京.
- 35) 太田道貴, 五十嵐 哲: メンブレンリアクターを用いたイソブタンの低温脱水素用触媒の探索, 日本化学会第 63 春季年会, 1C3 29 (1992).
- 36) 五十嵐 哲, 太田道貴, 村田 順: C₃, C₄ の反応分離用脱水素触媒, 石油学会触媒シンポジウム (1992).
- 37) 太田道貴, 村田 順, 五十嵐 哲: 反応分離法による Pt/ZnO 触媒上でのイソブタンの脱水素, 石油学会第 22 回石油化学討論会 (1992).